STUDIEN ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

PHOSPHORPENTACHLORID

AUF

β-NAPHTOLSULFONSAURES KALIUM.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

OTTO ZIMMERMANN

AUS LUDWIGSHAFEN A. RH.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Darstellung der β-Naphtolsulfonsäure, und Beschreibung ihrer Salze.

L. Schäffer hat in den Annalen der Chemie und Pharmacie 1869 p. 296 eine β-Naphtolsulfonsäure beschrieben, welche er durch Einwirkung von 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf β-Naphtol unter Erwärmen auf dem Wasserbade darstellt, und in Form ihres Bleisalzes durch Krystallisation abscheidet.

Da das Bleisalz der Naphtolsulfonsäure für die beabsichtigte Reaction mit Phosphorpentachlorid ungeeignet erschien, und andrerseits die freie Säure nur schwierig in fester Form zu erhalten ist, weil dieselbe sich ungemein leicht in Wasser löst, und in wässriger Lösung sich bei starker Concentration theilweise unter Rothfärbung zersetzt, versuchten wir das Kaliumsalz in die Reaction einzuführen, welches sich denn auch als sehr geeignet erwies.

Gestützt auf obige Angaben von Schäffer wurde die Naphtolsulfonsäure dargestellt durch fünfstündiges Erhitzen von β-Naphtol mit $1\frac{1}{2}$ Theilen concentrirter Schwefelsäure auf kochendem Wasserbade. Wenngleich bei Anwendung von nur $1\frac{1}{2}$ Theilen Schwefelsäure ganz geringe Mengen des Naphtols unverändert bleiben, so wird andrerseits auch weit weniger Naphtol-Disulfonsäure gebildet. Durch die Ueberführung der Säure in das Bleisalz und Umwandlung dieses in das Kaliumsalz verliert sich das unveränderte Naphtol fast vollständig.

Die rohe Naphtolsulfonsäure wird noch heiss in kochendes Wasser gegeben und mit kohlensaurem Blei neutralisirt. Die Lösung wird von dem gefällten schwefelsauren Blei, welches leicht durch Decantation ausgelaugt werden kann, abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten das naphtolsulfonsaure Blei in kleinen Blättchen abscheidet.

Die Mutterlauge giebt bei weiterer Concentration noch ziemlich viel monosulfonsaures Bleisalz, welches, da das disulfonsaure Bleisalz sehr leicht löslich ist, ohne weiteres Umkrystallisiren gleich rein genug erhalten wird, um in das Kaliumsalz übergeführt zu werden.

Aus dem so gewonnenen Bleisalz wurde das Kaliumsalz erhalten durch Zersetzen der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kalium. Das naphtolsulfonsaure Kalium krystallisirt aus der wässrigen Lösung in stark glänzenden, durchsichtigen Blättchen oder Tafeln, welche an der Luft unter Abgabe des Krystallwassers verwittern. Es hat die Formel:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ SO_2 . OK. \end{matrix}$$

Ferner möchte ich an dieser Stelle das Baryumsalz der Naphtolsulfonsäure erwähnen, welches durch Neutralisiren der rohen Sulfonsäure mit kohlensaurem Baryum erhalten wird und sich ebenfalls sehr leicht von der Disulfonsäure trennen lässt. Es ist schwerer löslich als das Bleisalz und das Kaliumsalz, und krystallisirt in kleinen stark glänzenden Blättchen.

Das Kaliumsalz wie auch das Baryumsalz zeigen bei Gegenwart geringer Mengen alkalischer Körper (K_2CO_3; NH_3) eine sehr schöne dunkelblaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Säuren vollständig verschwindet.

Theoretische Betrachtungen.

Ehe ich zur Beschreibung der practisch ausgeführten Versuche schreite, möchte ich mir erlauben, einige Betrachtungen über den zu erwartenden Verlauf der Reaction anzustellen, welche sich dem speculativen Chemiker aprioristisch aufdrängen müssen bei Berücksichtigung bekannter Analogien. Diese Betrachtungen waren zugleich das Motiv zu vorliegender Arbeit, und mussten mehr oder weniger maassgebend sein für den einzuschlagenden Weg.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtolsulfonsäure, resp. deren Salze, konnten sowohl die saure Hydroxylgruppe als auch die Naphtol-Hydroxylgruppe einzeln durch Chlor ersetzt werden, und ferner war zu erwarten, dass bei energischer Reaction die ganze Sulfongruppe (—SO_3 . H) durch Chlor verdrängt werde. Hierdurch und durch Combination dieser Möglichkeiten würden dann folgende fünf Körper entstehen können:

1. $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ SO_2 . Cl \end{matrix}$ Naphtolsulfonsäurechlorid.
2. $C_{10}H_6 < \begin{matrix} Cl \\ SO_2 . OH \end{matrix}$ Chlornaphtalinsulfonsäure.
3. $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$ Chlornaphtol.
4. $C_{10}H_6 < \begin{matrix} Cl \\ SO_2 . Cl \end{matrix}$ Chlornaphtalinsulfonsäurechlorid.
5. $C_{10}H_6 < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ Dichlornaphtalin.

Ausser diesen Substitutionsproducten können noch anhydrische Derivate auftreten, wie z. B. folgende:

Das innere Anhydrid der Naphtolsulfonsäure:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}O\\SO_2\end{matrix}>,$$

entstanden aus Naphtolsulfonsäurechlorid unter Austritt von Salzsäure:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}O & H\\SO_2 & Cl\end{matrix};$$

Ferner etwa ein Naphtolsulfonsäureäther der Naphtolsulfonsäure:

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}OH\\SO_2>\end{matrix}$$
$$C_{10}H_6<\begin{matrix}O>\\SO_2\end{matrix}.OH.$$

Wir haben hiermit zugleich das allgemeine Verhalten einer Oxy-Sulfonsäure illustrirt, benöthigen jedoch bei specieller Betrachtung der Naphtolsulfonsäure noch der Erwähnung eines besondern Verhaltens des Naphtols in seiner Reaction mit Phosphorpentachlorid.

Sowohl α- als auch β-Naphtol bilden bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid nur geringe Mengen von Monochlornaphtalin, während weitaus der grössere Theil des Naphtols in den Trinaphtolphosphorsäureäther übergeführt wird.

Dieses besondere Verhalten des Naphtols gegen Phosphorpentachlorid wurde schon von Schäffer beobachtet und in der oben citirten Abhandlung erwähnt. (Annal. d. Chem. u. Pharm. 1869 p. 289.) Derselbe erklärt den Vorgang in folgender Weise:

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Naphtol entsteht zuerst etwas Monochlornaphtalin neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure; das entstandene Phosphoroxychlorid wirkt nun weiter auf unverändertes Naphtol ein, indem es mit 3 Molecülen desselben Trinaphtol-

phosphorsäureäther bildet unter Austritt von Salzsäure. Die beiden Phasen der Reaction werden durch folgende Gleichungen illustrirt:

1) $C_{10}H_7 . OH + PCl_5 = C_{10}H_7Cl + POCl_3 + HCl.$

2) $3\,C_{10}H_7 . OH + POCl_3 = PO(OC_{10}H_7)_3 + 3\,HCl.$

Um mich über dieses wichtige Verhalten des Naphtols durch eigne Anschauung zu orientiren, habe ich diesen Versuch Schäffer's wiederholt, und bin hierbei zu ganz den gleichen Resultaten gelangt.

Es war somit anzunehmen, dass auch in der Sulfonsäure des Naphtols die unverändert gebliebene Hydroxylgruppe des Naphtols diese Eigenschaft, sich leicht zu ätherificiren, noch besitzt, wenngleich in etwas schwächerem Grade, da ja das Naphtolmolecül in seinem Total-Verhalten durch den Eintritt der Sulfongruppe einen mehr sauren Character annehmen musste.

Allgemeiner Gang der Untersuchung.

Das scharf getrocknete naphtolsulfonsaure Kalium wurde mit einer molecülweise wechselnden Menge Phosphorpentachlorid in einem Mörser innig zusammengerieben, sodann in einen Kolben mit weitem Halse und mit Ansatzrohr versehen eingefüllt und erwärmt. Die Mündung des Kolbens wird zweckmässig mit einem Uhrglase verschlossen, welches einen genügenden Abschluss gewährt, so dass die gebildeten Dämpfe nur aus dem Ansatzrohr austreten und hier bequem in einer Vorlage condensirt werden können. Das Erwärmen wurde in einem Oelbade vorgenommen; die Zeit der Einwirkung war im Allgemeinen 1—2 Stunden.

Nachdem das Reactionsproduct vollständig erkaltet

war, wurde dasselbe im Kolben mit viel Wasser übergossen, wobei äusserlich gekühlt werden musste. Die anorganischen Zersetzungsproducte ($PO \cdot Cl_3$; $SO \cdot Cl_2$ und KCl.) werden durch das Wasser zuerst weiter zerlegt und als Phosphorsäure, schweflige Säure und Salzsäure gelöst; während das organische Chlorproduct als eine zähflüssige Masse hinterbleibt. War die Reaction bei hoher Temperatur (von 160° C. an) vorgenommen worden, so ist das rohe Chlorproduct weich bröcklig. Da die Masse sich in allen Fällen vollkommen vereinigt, so lässt sich das Wasser gut abgiessen, und kann das Filtriren desselben umgangen werden.

Da es für unsre Untersuchung von hohem Interresse war, alle anorganischen Verbindungen zu beseitigen, wurde das rohe Chlorid in Aether aufgenommen und diese Lösung mit Wasser ausgeschüttelt.

Das rohe Product löst sich ziemlich leicht in Aether; die ätherische Lösung lässt sich leicht mit Wasser behandeln, indem sie sich sehr vollkommen wieder von der wässrigen Schicht abtrennt. Die ätherische Lösung sondert sich beim Stehen leicht in 2 Schichten, welche jedoch qualitativ dasselbe enthalten: Die untere, dunkler gefärbte Schicht ist eine Lösung von Aether in Chlorid, die obere umgekehrt eine Lösung des Chlorids in überschüssigem Aether.

Trocknet man die ätherische Lösung mit Chlorcalcium, so wird dieselbe vollkommen klar und hinterlässt beim Eindunsten einen klaren, licht gelb gefärbten zähen Syrup, aus welchem durch Krystallisation nichts gewonnen werden konnte mit Ausnahme derjenigen Portionen, welche Dichlornaphtalin enthalten.

Das oben angeführte Reactionsschema machte es wahrscheinlich, dass das erhaltene Product ein Gemenge verschiedener Verbindungen sei, welche theilweise vielleicht gar nicht krystallisiren. Die Eigenschaften des

erhaltenen Productes selbst vereitelten jeden Versuch, die in ihm vorhandenen individuellen Verbindungen in dem gegenwärtigen Zustande abzuscheiden. Es war daher nothwendig, die vorhandenen Verbindungen zu modificiren, in Körper überzuführen, deren Eigenschaften eine Trennung gestatten; zugleich aber musste der Character der einzelnen Körper erhalten werden, damit aus den neuen Derivaten die entsprechenden ursprünglichen Verbindungen abgeleitet werden konnten.

Da bei der Behandlung des rohen Productes mit Aether und Wasser alles Organische in den Aether gegangen war, musste angenommen werden, dass sämmtliche Hydroxylgruppen der Sulfongruppen durch Chlor ersetzt worden waren, abgesehen von weiter greifender Substitution, durch welche z. B. ein Chlornaphtol ein Dichlornaphtalin entstanden sein konnten.

Durch Kochen mit Wasser konnten nur die chlorirten Sulfongruppen verändert werden, und nur der Art, dass das Chlor derselben durch Hydroxyl ersetzt wurde, während das direct an den Naphtalinkern gelagerte Chlor jedenfalls unverändert bleiben musste. Wir hatten hierin ein Mittel gefunden, die vorhandenen Verbindungen in gewünschter Weise zu verändern, und mussten dieselben sich hierbei in zwei Hauptgruppen sondern, von welchen die der einen Gruppe angehörenden Körper in Wasser löslich sind, die der andern angehörenden aber unlöslich. In die erste Gruppe mussten sich diejenigen Körper einreihen, welche nunmehr durch das Kochen mit Wasser die freie Sulfongruppe, das Prinzip der Löslichkeit in Wasser, wieder erhalten hatten; während diejenigen Körper, welche in der Reaction mit Phosphorpentachlorid die Sulfongruppe vollständig verloren hatten, durch Kochen mit Wasser wahrscheinlich keine Veränderung erlitten, und in Wasser unlöslich sind. So wird z. B. aus dem Chlorid der Naphtolsulfonsäure:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_2 . Cl \end{matrix}$$

durch Kochen mit Wasser wieder Naphtolsulfonsäure erhalten, welche in Wasser sehr leicht löslich ist, während ein ebenfalls aprioristisch entstandenes Dichlornaphtalin

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

bei gleicher Behandlung durchaus unverändert bleiben muss. Es erhellt hieraus, dass die ursprünglich vorhandenen Verbindungen nur solche Veränderungen beim Kochen mit Wasser erleiden konnten, welche innerhalb des Kreises unserer Wahrnehmung liegen, und deren Gesetzmässigkeiten durch vorhandene Analogien fixirt sind.

Auf Grund dieser Betrachtungen wurde nunmehr die Untersuchung in folgender Weise fortgeführt: Ich werde später eine Versuchsreihe detaillirt anführen, wesshalb hier zunächst nur ein allgemeiner Ueberblick gegeben werden soll, welchem denn auch wesentlich die angestellten Vorversuche zu Grunde liegen.

Die durch Ausschütteln mit Wasser gereinigte ätherische Lösung des Reactionsproducts wurde in einen geräumigen Kolben verbracht, aus welchem dann vorerst der Aether abdestillirt wurde. Der in dem Kolben verbleibende Rückstand wurde mit etwa der zehnfachen Menge Wasser übergossen und gekocht; hierbei tritt die oben angedeutete Umbildung eines Theils der Verbindungen ein. Es gehen einige derselben in Lösung, andere hinterbleiben als in Wasser unlöslich, oder scheiden sich beim Erkalten aus der Flüssigkeit aus. Dem entsprechend wurde die Lösung gleich nach dem Kochen heiss filtrirt, wobei die selbst in heissem Wasser unlöslichen Körper hinterblieben. Das Filtrat scheidet beim Erkalten die in heissem Wasser löslichen, aber in kaltem Wasser unlöslichen Verbindungen ab, welche dann ebenfalls von den noch in Lösung vorhandenen durch Fil-

tration getrennt wurden. Dieses letzte Filtrat enthält vorwiegend noch solche Verbindungen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind, und wie es scheint sehr wenig Krystallisationsfähigkeit besitzen; bei fortgesetzter Concentration scheiden sich weiche, teigige Massen ab, woraus direct keine einzelne Verbindung gewonnen werden konnte.

Unsere oben citirten Speculationen machten es wahrscheinlich, dass diese Verbindungen vorwiegend die freie Sulfongruppe enthalten, also Säuren sind, und es war anzunehmen, dass die Salze dieser Säuren sowohl schwerer löslich sind, wie auch leichter krystallisiren, als die freien Säuren. Es wurde daher die wässrige Lösung mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wobei dann in der That Salze gebildet wurden, welche theilweise so schwer löslich sind, dass sie schon aus der heissen Lösung gleich nach ihrer Bildung ausgeschieden werden. Nach dem vollständigen Erkalten der Lösung ist die Abscheidung derselben fast quantitativ, indem die filtrirte Mutterlauge nur noch Spuren dieser schwer löslichen Kaliumsalze enthält. Das Filtrat hiervon liefert nach einiger Concentration in allen ausgeführten Versuchen variirende Mengen naphtolsulfonsaures Kalium, während alle übrigen Verbindungen nur innerhalb mehr oder weniger ausgedehnter Grenzen der modificirten Reactionsverhältnisse auftreten. Es ist klar, dass das naphtolsulfonsaure Kalium, welches so zurückgewonnen wurde, nur aus ursprünglich vorhandenem Säurechlorid entstanden sein kann, denn als naphtolsulfonsaures Kalium konnte es beim Behandeln des rohen Reactionsproductes mit Aether und Wasser nicht in den Aether gegangen sein, wobei bemerkt werden muss, dass unter Umständen bis zu 20% des angewandten naphtolsulfonsauren Kalium auf diese Weise zurückgewonnen wurde. Das Filtrat vom naphtolsulfonsauren Kalium, vereinigt mit der Mutterlauge, welche sich beim Umkrystallisiren desselben er-

gab, wurde eingedampft und liefert bei genügender Concentration nur noch schmierige Massen, welche zugleich durch Chlorkalium verunreinigt sind, welches Letztere bei der Neutralisation der wässrigen Lösung mit kohlensaurem Kalium gebildet wurde, indem diese Lösung ziemlich viel Salzsäure enthält, welche bei der Zersetzung der Säurechloridverbindungen durch Kochen mit Wasser entsteht. Man könnte diese Salzsäure durch Eindampfen bis fast zur Trockne verjagen, allein hierbei färbt sich die Lösung stark dunkel und anderseits wurde die Gegenwart des Clorkalium bei der angewandten Verarbeitungsmethode nicht für hinderlich befunden.

Es waren immer noch organische Verbindungen zugegen, deren Kaliumsalze jedoch, wie wir oben gesehen haben, sich nicht zur Abscheidung eigneten. Die Verbindungen mussten daher wiederum modificirt werden und zwar schien es am Geeignetsten, dieselben in Baryumsalze überzuführen, welche dann höchst wahrscheinlich leichter zu isoliren waren. Hierzu wurde die vorhandene Lösung mit einer ausreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade digerirt; alsdann die freie Schwefelsäure durch kohlensaures Baryum gebunden, wobei zugleich bei Anwendung von überschüssigem kohlensauren Baryum die Baryumsalze der noch vorhandenen säureartigen Verbindungen gebildet wurden, welche nach dem Versetzen des heissen Filtrats mit Alkohol sich beim Erkalten sehr vollkommen abscheiden. Bei dem Zersetzen der leicht löslichen Kaliumsalze mit Schwefelsäure oder Salzsäure wurde die Beobachtung gemacht, dass bisweilen eine Abscheidung erfolgte, welche sich dann als eine in Wasser schwer lösliche Verbindung characterisirte, die aus Alkohol gut krystallisirt erhalten werden konnte. Dieser Körper tritt nur in ganz geringer Menge auf (etwa 1% des angewandten naphtolsulfonsauren Kalium), und so ist es erklärlich, warum sich derselbe nicht gleich zu Anfang

als in Wasser schwer löslich abscheidet; seine geringe Menge verschwindet in der Masse der übrigen Verbindungen, und tritt erst dann zum Vorschein, nachdem diese abgesondert sind.

Bei der Verarbeitung derjenigen Portionen, welche bei höherer Temperatur (von etwa 150° C. an) dargestellt worden waren, zeigte sich, dass beim Kochen des Chlorproductes mit Wasser ein krystallisirter Körper verflüchtigt wurde, welcher sich in Nadeln im Halse des Kolbens absetzte. Um diese Verbindung, welche sich später als Dichlornaphtalin characterisirte, auf rationelle Weise zu gewinnen, wurden beim Kochen zugleich Wasserdämpfe eingeleitet; welche denn auch in kürzester Zeit sämmtliches Dichlornaphtalin in die Vorlagen überführten. Der Rückstand wurde dann in gewöhnlicher Weise weiter verarbeitet.

Im Vorstehenden habe ich den Verlauf der Reaction und die Verarbeitung des erhaltenen Productes in allgemeinen Umrissen dargestellt, und werde nun eine Versuchsreihe anführen, welche geeignet ist, die speciellen Verhältnisse erkennen zu lassen, und den Einfluss der veränderten Reactionsbedingungen auf die qualitative und quantitative Beschaffenheit des Productes zu illustriren. Ich führe hierzu 4 wesentlich verschiedene Versuche an, indem ich andere vermittelnde Glieder, welche analoge Resultate lieferten, weglasse.

I. Versuch.

Auf ein Molecül naphtolsülfonsaures Kalium wurden $1\frac{1}{2}$ Mol. Phosphorpentachlorid angewendet; das Gemenge wurde in einer Reibschale innig zusammengerieben und in einem Kolben mit Ansatzrohr während 2 Stunden im Oelbade auf 60° C. erhitzt. Es findet lebhafte Salzsäureentwickelung statt; die Masse geht allmählig in einen weichen Zustand über, ohne jedoch in Fluss zu gerathen.

Nach Verlauf von 2 Stunden wurde der Kolben aus dem Oelbade herausgenommen und vollständig erkalten lassen. Alsdann wurde der Inhalt mit viel Wasser übergossen, wobei äusserlich gekühlt werden musste. Nach kurzer Zeit sind die anorganischen Verbindungen zersetzt und vom Wasser aufgenommen, worauf dieses abgegossen wird. Der Rückstand stellt eine weiche zähflüssige Masse dar, welche lichtgelb gefärbt ist, und noch geringe Mengen Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid in sich einschliesst. Um auch diese noch zu entfernen, wurde die Masse, welche sich noch in dem Reactionskolben befindet, in Aether aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt und mit Hülfe des Scheidetrichters sorgfältig von der wässrigen Schicht getrennt. Die aetherische Lösung wurde in einen geräumigen Kolben verbracht, der Aether abdestillirt und der Rückstand mit etwa der zehnfachen Menge Wasser gekocht, wobei alles in Lösung geht. Hieraus konnte direct eine einheitliche Verbindung nicht abgeschieden werden, und wurde die Lösung daher gleich mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Es scheidet sich vorerst ein schwerlösliches Kaliumsalz ab, welches nach dem vollständigen Erkalten der Lösung von der Mutterlauge getrennt wurde. Löst man dieses Salz wieder in heissem Wasser auf, so hinterbleiben einige Verunreinigungen, welche durch Filtration beseitigt werden, und nun scheidet sich die Verbindung in sehr reinem Zustande in kleinen glänzenden Blättchen ab, welche später als das Kaliumsalz des Naphtolsulfonsäureäthers der Naphtolsulfonsäure definirt wurde.

No. 2.

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6 < \begin{array}{l} OH \\ SO_2 \end{array} > \\ \qquad\qquad\quad O \\ C_{10}H_6 < \begin{array}{l} \\ SO_2 . OK \end{array} \end{array}$$

Naphtolsulfonsäureäther der Naphtolsulfonsäure.

Ich werde im weiteren Verlauf der Abhandlung, nachdem wir die einzelnen Verbindungen haben entstehen sehen, Gelegenheit nehmen auf die Eigenschaften derselben genauer einzugehen, was ich hier unterlassen möchte, um nicht die Beschreibung des Versuches selbst wiederholt unterbrechen zu müssen.

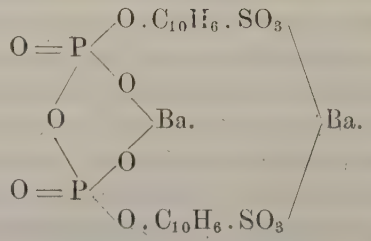
Nach der Abscheidung dieser Verbindung musste die Lösung stark concentrirt werden, um weitere Abscheidungen zu liefern, und so wurde ein weiches, schmieriges Product erhalten; dasselbe wurde zunächst auf der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit, und es war nun deutlich zu erkennen, dass neben der vorwiegend weichen Masse auch einzelne krystallisirte Körnchen vorhanden waren. Beim Verühren mit Alkohol gehen die weichen Bestandtheile in Lösung, während ein gereinigtes mehr festes Product hinterbleibt, welches sich nach dem Umkrystallisiren unzweifelhaft als naphtolsulfonsaures Kalium charakterisirt; dasselbe tritt jedoch hier nur in sehr geringer Menge auf. Die Mutterlauge hiervon, wie auch der alkoholische Extract wurden dem Reste der Lösung wieder zugegeben und mit dieser weiter verarbeitet. Wir haben es hier mit einer stark concentrirten Lösung zu thun, welche neben Chlorkalium nur noch leicht lösliche Verbindungen enthält, und diese bei weiterem Eindampfen nach dem Erkalten in schmieriger Beschaffenheit abscheidet. Die Lösung wurde daher nach dem Verjagen des Alkohol mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Beim Erkalten scheidet sich eine weiche krümelige Masse ab; diesselbe ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, scheidet sich jedoch aus demselben wieder in der ursprünglichen Beschaffenheit ab. Es wurde daher vorgezogen, diese Verbindung nicht in dem vorhandenen Zustande zu isoliren, sondern durch Kochen der, mit Schwefelsäure digerirten Lösung mit kohlen-

saurem Baryum in das entsprechende Baryumsalz überzuführen. Hierbei beseitigen wir zugleich die freie Schwefelsäure, welche wir anwenden mussten, um vorerst die Kaliumsalze zu zerlegen und auf diesem Wege zu den Baryumsalzen zu gelangen.

Nach dem Kochen mit kohlensaurem Baryum wird die heisse Lösung von dem gefällten schwefelsauren Baryum abfiltrirt, worauf die Abscheidung des gebildeten Baryumsalzes entweder durch succesive Concentration, oder besser durch Versetzen der heissen Lösung mit etwa $^1/_3$ Vol. Alkohol erfolgen kann. Es findet nämlich beim Erkalten der wässrigen Lösung kaum eine Abscheidung des Baryumsalzes statt, indem dieses in kaltem Wasser fast ebenso löslich ist, als in heissem Wasser.

Diese Verbindung ist das Baryumsalz des Aethers der Pyrophosphorsäure mit 2 Mol. Naphtolsulfonsäure und besitzt folgende Formel:

No. 7.



II. Versuch.

Auf ein Molecül naphtolsulfonsaures Kalium wurden 2 Molecüle Phosphorpentachlorid angewandt und das Gemenge zwei Stunden auf 100° C. (auf kochendem Wasserbade) erhitzt. Wie bei Versuch I. mit Wasser behandelt. Das hinterbleibende rohe Reactionsproduct hat ganz das gleiche Aussehen wie dasjenige des I. Versuches. Es wurde in beschriebener Weise gereinigt und ebenfalls durch Kochen mit Wasser zersetzt. Wenn bei Versuch I.

hierbei Alles in Lösung gegangen war, so begegnen wir hier zuerst einem Körper, der durch Kochen mit Wasser nicht verändert wird und unlöslich ist. Derselbe wurde durch Filtriren der heissen Flüssigkeit von den löslichen Körpern getrennt. Da diese Verbindung auch in andern Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, erschien es am zweckmässigsten, dieselbe durch Auskochen mit verdünntem Alkohol zu reinigen. Sie hinterbleibt so nahezu weiss, als weiche aber nicht zusammengeflossene Masse, welche in diesem Zustande unter dem Exsiccator getrocknet wurde. Aus analytischen Daten und aus Gründen, welche ich später anführen werde, ergibt sich folgende complicirte Formel:

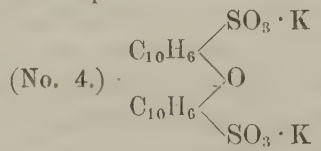
No. 10. $O=P\begin{cases} O.C_{10}H_6.SO_2-O-C_{10}H_6.SO_3H \\ O.C_{10}H_6.SO_3H \\ O.C_{10}H_6.SO_3H, \end{cases}$

wonach die Verbindung als Phosphorsäureäther mit 1 Mol. Naphtolsulfonsäureäther der Naphtolsulfonsäure und 2 Mol. Naphtolsulfonsäure ist. Zur Weiterverarbeitung der restirenden Lösung wurde dieselbe mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wobei wieder Abscheidung eines schwerlöslichen Kaliumsalzes erfolgte, welches wir schon unter No. 2 des I. Versuches als Salz des Naphtolsulfonsäureäther der Naphtolsulfonsäure, kennen gelernt haben. Während wir bei Versuch I nur geringe Mengen dieses Körpers erhalten hatten, waren hier etwa 10% von dem Gewichte des angewandten naphtolsulfonsauren Kalium von dieser Verbindung entstanden.

Nach weiterer Concentration scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein Krystallgemenge ab, welches die Gegenwart von naphtolsulfonsaurem Kalium erkennen lässt, aber noch einen zweiten krystallisirten Körper enthält, welcher durch sein Bestreben sich centrisch zu gruppiren, auch dem Gemenge diese Textur verleiht, welche dem naphtolsulfonsauren Kalium allein nur in sehr geringem

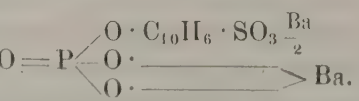
Grade eigen ist. Durch fractionirte Krystallisation gelang es diese beiden Salze zu trennen, indem das naphtolsulfonsaure Kalium etwas leichter löslich ist, als die zweite Verbindung. Diese wurde schliesslich in kugligen, verzweigten Gebilden erhalten, deren einzelne Krystallindividuen keine wesentliche Form besitzen und undurchsichtig sind. Diese Verbindung ist wahrscheinlich das Kaliumsalz eines Dinaphtolsulfonsäureäthers der Formel:

(No. 4.)



Aus der Mutterlauge dieses Krystallgemenges wurden noch geringe Mengen beider Salze erhalten; alsdann waren nur noch sehr leicht lösliche Verbindungen vorhanden, welche kaum noch Krystallisationsfähigkeit zeigten. Es wurde daher die Lösung wieder mit Schwefelsäure digerirt und mit kohlensaurem Baryum gekocht, wodurch ein sehr schwer lösliches Baryumsalz entsteht, welches sich theilweise mit dem gefällten schwefelsauren Baryum zusammen ausscheidet und diesem durch Auskochen mit Wasser entzogen werden muss. Es scheidet sich aus der Lösung als dunkelbraun gefärbtes Pulver ab, dessen vollkommene Fällung auf Zusatz von Alkohol erfolgt. Durch später anzuführende analytische Daten wurde es als das Baryumsalz des Mononaphtolsulfonsäureäthers der Phosphorsäure erkannt:

(No. 8.)



III. Versuch.

Auf ein Molecül naphtolsulfonsaures Kalium wurden 2 Mol. Phosphorpentachlorid angewandt und das Gemisch

während zwei Stunden auf 150° C. erhitzt. Das erhaltene Product wurde ebenfalls mit Wasser behandelt und unterscheidet sich äusserlich in keiner Weise von den rohen Reactionsproducten der Versuche I und II. Durch Auflösen in Aether und Schütteln dieser Lösung mit Wasser, wurde es im gereinigten Zustande erhalten. Durch Vorversuche war constatirt worden, dass bei etwa 140° C. die Bildung des Dichlornaphtalin beginnt und es trat daher bei diesem Versuche an Stelle des einfachen Kochens des rohen Chlorproductes mit Wasser die Destillation mit Wasserdämpfen. Hierbei wurden nur 2% an Dichlornaphtalin erhalten.

(No. 6.) $C_{10}H_6 \lessdot \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$ Dichlornaphtalin.

(Die jeweilige Ausbeute an Dichlornaphtalin wird in Procenten derjenigen Menge angegeben, welche bei vollständiger Ueberführung des angewandten naphtolsulfonsauren Kalium in diese Verbindung erhalten werden würde; Die theoretische Ausbeute beträgt in diesem Falle 75%.)

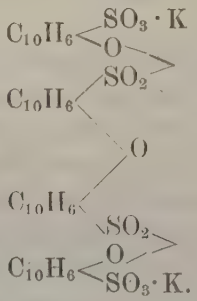
Nachdem das Dichlornaphtalin übergegangen ist hinterbleibt im Kolben eine klare, gelbgefärbte Lösung und ein in Wasser unlöslicher, schwerer, rothgefärbter Körper, welcher sich auf dem Boden der Kochflasche als weiche, zusammengeflossene Masse ansammelt, von welcher sich die Lösung bequem abgiessen lässt. Dieser Körper entsteht stets neben Dichlornaphtalin und wie dieses auch hier nur in ganz geringer Menge. Er enthält Schwefel, Chlor und Phosphor und hat wahrscheinlich folgende Structur:

(No. 11.) $O=P\begin{matrix} O\cdot C_{10}H_6\cdot Cl \\ O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H \\ O\cdot C_{10}H_6\cdot Cl \end{matrix}$.

Die in dem Destillationskolben hinterbleibende wässrige Lösung wurde abfiltrirt und mit kohlensaurem Ka-

lium neutralisirt. Auch hier findet schon in heisser Lösung eine Abscheidung statt, welche jedoch nicht mehr krystallinisch, sondern gelatinös und durchscheinend ist. Nach dem vollständigen Erkalten wurde die Abscheidung auf der Saugpumpe von der Lösung getrennt, was verhältnissmässig leicht geht, da die Masse, obgleich nicht krystallisirt, durchaus nicht schmierig ist. Nochmals in heissem Wasser gelöst scheidet sie sich in gleichem Zustande wieder ab. Von dem Wasser befreit wurde sie in heissem Alkohol gelöst, woraus sie beim Erkalten in sehr kleinen, kugligen Gebilden krystallisirt, welche mürbe und undurchsichtig sind. Die Analyse ergab eine gleiche procentische Zusammensetzung, als der unter No. 2 angeführte Naphtolsulfonsäureäther der Naphtolsulfonsäure aufweist, und da eine Isomerie hier nicht denkbar ist, so muss angenommen werden, dass eine der beiden Verbindungen ein Condensationsproduct aus etwa 2 Molecülen der einfachen Verbindung ist, nach folgender Formel:

(No. 3.)



Da dieses sehr grosse Molecül nur um 1 Mol. Wasser kleiner ist als 2 Molecüle der einfachen Verbindung, so können die Analysen bei erreichbarer Genauigkeit hier keine Entscheidung geben und müssen wir, da uns die directe Rechnung hier im Stiche lässt, mit der Wahrscheinlichkeit rechnen, welche wir auf die Entstehungsverhältnisse beider Verbindungen und ihr Verhalten ba-

siren können; ich werde hierauf bei der detaillirten Besprechung der einzelnen Verbindungen zurückkommen. Aus dem Filtrate dieser gelatinösen Abscheidung wurde wieder naphtolsulfonsaures Kalium erhalten; der Rest der Lösung wurde mit Salzsäure digerirt, wodurch ein in kleinen, glänzenden Blättchen krystallisirender Körper erhalten wurde, welcher vollkommen gereinigt bei 205° C. schmilzt und wahrscheinlich folgende Structur hat:

(No. 9.) $O=P\begin{cases}O\cdot C_{10}H_6\cdot Cl\\OH\\OH\end{cases}$

IV. Versuch.

Auf ein Molecül naphtolsulfonsaures Kalium wurden 3 Molecüle Phosphorpentachlorid angewandt; Reactionstemperatur 180° C.; Zeit der Einwirkung eine Stunde, nachdem die Temperatur von 180° C. erreicht worden war. Nach der Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser erhalten wir nicht mehr eine zähflüssige Masse, dieselbe ist vielmehr weich bröckelig geworden und zeichnet sich durch geringere Löslichkeit in Aether aus. Aus dieser Lösung lässt sich Dichlornaphtalin (No. 6) durch Krystallisation gewinnen. Es ist jedoch weit zweckmässiger die Absonderung dieses Körpers durch Destillation mit Wasserdämpfen vorzunehmen. Auf diese Weise wurden 16 % Dichlornaphtalin gewonnen.

In dem Destillationskolben hinterbleibt wieder eine klare gelbgefärbte Lösung, und der bei Versuch III. in geringer Menge entstandene rothgefärbte in Wasser unlösliche Körper (No. 11), welcher sich auf dem Boden, zusammengeflossen ansammelt: Derselbe entsteht hier in grösserer Menge.

Die filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten eine flockige, weiche Masse ab, welche in Alkohol oder Aether gelöst, sich beim Abdunsten derselben in zusammenge-

häuften Aggregaten abscheidet, welche aus sehr feinen Fasern bestehen; vollkommen getrocknet sublimirt er sehr schön in stark glänzenden, durchsichtigen, farblosen, sehr feinen Prismen und schmilzt so, auch fractionirt sublimirt, constant bei 115° C. Diese Verbindung ist Chlornaphtol und hat daher folgende Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$$

Nach Abscheidung dieses in kaltem Wasser unlöslichen Körpers wurde die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wodurch wieder ein gelatinöses, schwerlösliches Kaliumsalz erhalten wurde, welches mit No. 3 des III. Versuches identisch ist und hier in ungefähr gleicher Menge auftritt. Aus der restirenden Lösung wurde wieder naphtolsulfonsaures Kalium gewonnen und zwar ungefähr die gleiche Menge als bei Versuch II. und III. Alsdann wurde mit Schwefelsäure digerirt, wodurch ein mit No. 9 des III. Versuches identischer Körper abgeschieden wurde, der jedoch hier wieder in geringerer Menge auftritt. Nach dem Kochen mit kohlensaurem Baryum war in dem Filtrat kein Baryumsalz aufzufinden, indem auf Zusatz von Schwefelsäure keine Fällung von schwefelsaurem Baryum erfolgte.

Ich glaube, dass durch diese 11 Verbindungen, alle Körper repräsentirt sind, welche durch diese Reaction überhaupt entstehen, da bei der vollständigen Aufarbeitung der unter den verschiedensten Bedingungen gewonnenen Rohproducte kaum eine Verbindung übersehen werden konnte. Dennoch vermissen wir eine Verbindung der Formel:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} SO_2 \\ O \end{matrix} >,$$

entstanden aus:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} SO_2 \cdot \\ O \quad \cdot \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}$$

durch Austritt von Salzsäure. Es ist jedoch möglich, dass diese Verbindung in dem ursprünlichen Reactionsproduct vorhanden war, aber durch das Kochen mit Wasser wieder in Naphtolsulfonsäure übergeführt wurde. Wie wir gesehen haben, wird in der That bei jedem der angeführten Versuche, Naphtolsulfonsäure in Form des Kaliumsalzes zurückgewonnen, allein diese kann ebensowohl aus ursprünglich vorhandenem Naphtolsulfonsäurechlorid entstanden sein.

Ferner vermissen wir einen Körper der Formel:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} Cl \\ SO_3H \end{matrix}$$

eine Monochlornaphtalinsulfonsäure, welche um so weniger übersehen worden sein kann, als ihre Salze höchst wahrscheinlich schwer löslich sein werden.

Es scheint demnach, dass die Naphtol-Hydroxylgruppe erst dann durch Chlor ersetzt wird, nachdem die Sulfongruppe bereits diese Substitution erlitten hat.

Ich führe beistehend eine Tabelle an, welche sämmtliche bei den einzelnen Versuchen entstandenen Verbindungen umfasst und nur dazu dienen soll, einen Ueberblick über den qualitativen Gehalt derselben an Schwefel, Chlor und Phosphor zu geben, wobei zu berücksichtigen ist, dass das ursprünglich an die Sulfongruppe gelagerte Chlor in diesen Verbindungen wieder durch die Hydroxylgruppe ersetzt worden ist und nur noch Chlor in directer Bindung mit Kohlenstoff vorhanden ist.

Versuch I.			Versuch II.					Versuch III.				Versuch IV.					
60°. $1\frac{1}{2}PCl_5$			100°. $2PCl_5$					150°. $2PCl_5$				180°. $3PCl_5$					
No.			No.					No.				No.					
2	1	7	10	2	1	4	8	3	1	9	6	6	11	5	3	1	9
S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	—	—	—	S	—	S	S	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	—	—	Cl
—	—	P	P	—	—	—	P	—	—	P	—	—	P	—	—	—	P

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass erst bei Versuch III. Verbindungen entstanden sind, welche Chlor an Kohlenstoff gelagert enthalten und machen zugleich die Beobachtung, dass in denselben kein Schwefel mehr vorhanden ist, mit Ausnahme des Körpers No. 11, welcher aber eine zusammengesetzte Verbindung darstellt, und nach seinem Verhalten als ein Phosphorsäureäther des Chlornaphtols und der Naphtolsulfonsäure aufzufassen ist. Es hat somit in allen Verbindungen, welche Chlor enthalten, eine Substitution der Sulfongruppe durch Chlor stattgefunden. Zugleich kann aber auch die Naphtol-Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt sein, wodurch Dichlornaphtalin entsteht. (No. 6).

Alle Verbindungen, welche Phosphor enthalten, spalten denselben durch Kochen mit Kaliumhydroxyd und schon durch Salpetersäure ab; es ist somit der Phosphor in ihnen durch Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden.

Beschreibung der einzelnen Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung ihrer Darstellung.

Im Vorstehenden haben wir gesehen, wie unter mannigfacher Veränderung der Reactionsverhältnisse durch das Zusammenwirken nur zweier Verbindungen, des naphtolsulfonsauren Kalium und Phosphorpentachlorid eine grosse Reihe der verschiedensten Verbindungen entsteht.

Um eine übersichtliche Beschreibung derselben zu ermöglichen, welche einen Vergleich der analogen Körper gestattet, möchte ich dieselben eintheilen in:

1) Verbindungen, welche nur Schwefel enthalten.
2) Verbindungen, welche nur Chlor enthalten.
3) Verbindungen, welche ausser diesen Componenten noch Phosphor enthalten.

Alle Verbindungen werden in der Form angeführt, in welcher sie isolirt erhalten wurden; theilweise als Kaliumsalze und Baryumsalze, welche sich von den aprioristisch vorhandenen Säurechloriden ableiten.

Verbindungen welche nur Schwefel enthalten.

Der Schwefel ist in diesen Verbindungen stets in Form der ursprünglichen Sulfongruppe vorhanden. Als Typus dieser Verbindungen, kann die Naphtolsulfonsäure selbst dienen:

$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ SO_2 . OH \end{matrix}$ Naphtolsulfonsäure.

No. I. Naphtolsulfonsaures Kalium

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_2 \cdot OK \end{matrix}$$

wurde bei allen Versuchen zurück erhalten und zwar bei Versuch I in sehr geringer Menge; dagegen bei II, III und IV in ungefähr gleich bleibender Menge von 20%.

Dieser Körper war erhalten worden nach dem Kochem des gereinigten Chloridgemenges mit Wasser und Neutralisation der Lösung mit kohlensaurem Kalium.

Es kann daher entstanden sein aus dem Naphtolsulfonsäurechlorid:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \\ SO_2 \cdot Cl, \end{matrix}$$

oder aus dem inneren Aether der Naphtolsulfonsäure:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} O \\ SO_2 > \end{matrix},$$

welch letzterer sich jedoch ebenfalls von dem Naphtolsulfonsäurechlorid ableitet. Wir müssen daher annehmen, dass in dem unzersetzten Chlorproducte eine dem gewonnenen naphtolsulfonsauren Kalium aequivalente Menge des Säurechlorids oder des inneren Anhydrids der Naphtolsulfonsäure vorhanden gewesen ist.

Wie ich schon früher erwähnt habe, war es unmöglich alle Chlorproducte als solche zu isoliren; dieses gelang uns vielmehr nur mit zwei Körpern, dem Chlornaphtol und dem Dichlornaphtalin. Indessen gestatten in allen übrigen Fällen die erhaltenen Zersetzungsproducte eine untrügliche Ableitung der aprioristischen Verbindungen.

Die Frage ob das erhaltene naphtolsulfonsaure Kalium aus Naphtolsulfonsäurechlorid, oder aus dem innren Anhydrid der Naphtolsulfonsäure entstanden ist, dürfte nur sehr schwierig zu entscheiden sein, wenn es nicht gelingt

diese Verbindungen selbst zu isoliren; denn Reactionen irgend welcher Art werden beide Verbindungen höchst wahrscheinlich in gleicher Weise verändern. Ebenso, wie beide unter gleichen Umständen Naphtolsulfonsäure zu bilden vermögen, werden auch beide z. B. durch Einwirkung von Ammoniak in das gleiche Säureamid übergehen:

$$C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_2\cdot Cl\end{cases} + NH_3 = C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_2\cdot NH_2\end{cases} + HCl,$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\SO_2>\end{cases} + NH_3 = C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_2\cdot NH_2.\end{cases}$$

Wie ja überhaupt die Anhydride der Säuren sich durchweg analog den Chloranhydriden verhalten.

No. 2. Eine weitere Verbindung dieser Rubrik ist der Naphtolsulfonsäureäther der Naphtolsulfonsäure, welcher als Kaliumsalz abgeschieden wurde:

(No. 2.)
$$\begin{matrix}C_{10}H_6\begin{cases}OH\\SO_2>\end{cases}\\C_{10}H_6\begin{cases}O\\SO_3K.\end{cases}\end{matrix}$$

Derselbe entsteht nur bei Versuch I und II, am meisten bei II, wo eine Ausbeute von 9% erhalten wurde. Zu seiner Darstellung wird naphtolsulfonsaures Kalium mit 2 Molecülen Phosphorpentachlorid innig zusammengerieben und in einem Kolben während 2 Stunden auf kochendem Wasserbade erhitzt. Das durch Wasser gereinigte Reactionsproduct wird mit Wasser gekocht, die Lösung filtrirt und mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Kaliumsalz in kleinen Blättchen ab, welche zweckmässig aus Alkohol haltigem Wasser umkrystallisirt werden.

Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser nahezu unlöslich, aus heissem Wasser lässt es sich umkrystallisiren. In Alkohol ist es leichter löslich und kann durch freiwilliges Abdunsten dieser Lösung in grösseren Blättchen

erhalten werden. Versetzt man die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit salpetersaurem Silber, so fällt das Silbersalz als ein weisses Pulver aus. Durch Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure wurde die freie Aethersäure abgeschieden, welche in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich ist; aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sie sich als gelatinöse, durchscheinende, weisse Masse ab, welche auch aus andern Lösungsmitteln nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Analytische Bestimmungen.

1) Bestimmung des Aschengehaltes als Sulfat:
Gefunden: 18,65% K_2SO_4.
Berechnet: 18,59%.

2) Schwefelbestimmung:
Gefunden: 14,88% S.
Berechnet: 13,67%.

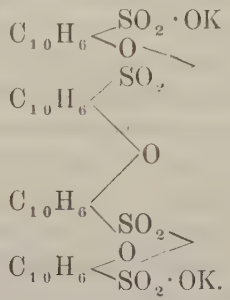
Ein Beweis für die Richtigkeit der aufgestellten Structurformel wird durch folgendes characteristische Verhalten gegeben: In der angenommenen Form ist das Molecül als ein zusammengesetzter Aether zu betrachten, welcher demzufolge durch Kalilauge eine Verseifung erleiden muss. In der That tritt durch Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge eine vollständige Spaltung ein unter Bildung von naphtolsulfonsaurem Kalium, dessen Gegenwart sich schon durch die schön blaue Fluorescenz der alkalischen Lösung zu erkennen gibt, welches aber auch krystallisirt abgeschieden wurde. Auch die übrigen Eigenschaften, besonders die Löslichkeitsverhältnisse des Kaliumsalzes, welches in Alkohol leichter löslich ist als in Wasser, sprechen entschieden für die angenommene ätherartige Structur.

No. 3. In Versuch III und IV wurde ein Körper erhalten, welcher mit dem oben angeführten gleiche Zu-

sammensetzung hat, wenigstens liegen die Differenzen des für dieselben gefundenen Procentgehaltes an Kalium und Schwefel innerhalb der Grenzen der gewöhnlichen analytischen Fehler.

Wir fassen denselben auf als Condensationsproduct zweier Molecüle des eben beschriebenen Naphtolsulfonsäureäthers der Naphtolsulfonsäure (No. 2), wonach er folgende Structur haben würde:

(No. 3.)



Durch Kochen mit wässriger Kalilauge zerfällt die Verbindung glatt in naphtolsulfonsaures Kalium, wobei wahrscheinlich zuerst der einfache Aether (No. 2) gebildet wird.

Analytische Bestimmungen.

1) Bestimmung des Aschengehaltes als Sulfat:
   Gefunden: 18,18% $K_2 \cdot SO_4$.
   Berechnet: 18,95%.

2) Bestimmung des Schwefels:
   Gefunden: 13,95% S.
   Berechnet: 13,94%.

Wie wir gesehen haben, wurde für die Verbindungen No. 2 und No. 3 gleiche procentische Zusammensetzung gefunden. Es bleibt somit zweifelhaft, welche dieser beiden möglichen Formeln der ersteren und welche der letz-

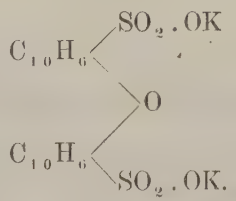
teren Verbindung zukommt. Wenn wir aber in Betracht ziehen, dass die beiden Verbindungen nach einander entstehen, dass z. B. bei 100° C. nur No. 2, bei 150° C. nur No. 3 als Endproduct gebildet worden ist, so können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass No. 3 aus No. 2 entstanden ist, und dann müssen wir für No. 3 unbedingt das complicirtere Molecül statuiren.

Darstellung: Naphtolsulfonsaures Kalium wird mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid während 2 Stunden auf 150° C. erhitzt. Das gereinigte Reactionsproduct wird mit Wasser gekocht und die filtrirte Lösung mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz als gelatinöse Masse ab; es ist löslich in Alkohol und krystallisirt aus demselben in kleinen kugligen Gebilden, welche undurchsichtig sind; unterscheidet sich somit schon wesentlich von dem Kaliumsalz des Naphtolsulfonsäureäthers der Naphtolsulfonsäure No. 2. Durch verdünnte Salzsäure wird das Kaliumsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt unter Ausscheidung weisser Flocken, welche sich auf Zusatz von etwas Alkohol zu öligen Tropfen vereinigen, die von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und eingetrocknet eine weiche Masse bilden. Dem entgegen ist das Kaliumsalz des einfachen Aethers No. 2 selbst beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure beständig, indem es sich beim Erkalten der sauren Lösung unverändert ausscheidet.

No. 4. Als letztes Glied derjenigen Verbindungen, welche nur Schwefel enthalten, habe ich einen Körper zu erwähnen, welcher nur bei dem zweiten Versuch aufgefunden werden konnte und auch hier nur in sehr geringer Menge gebildet worden war, so dass die bis jetzt gewonnene Substanz nicht ausreichte diese Verbindung eingehend zu untersuchen. Dieselbe wurde als Kaliumsalz isolirt, welches aus Wasser in fein verzweig-

ten hügeligen Gebilden krystallisirt; es ist leicht löslich in Alkohol und kann durch diese Eigenschaft von dem naphtolsulfonsauren Kalium getrennt werden, mit welchem es innig zusammenkrystallisirt aus der wässrigen Lösung der gemischten Kaliumsalze erhalten wird. Die Eigenschaft des Kaliumsalzes, sich in Alkohol leichter zu lösen als in Wasser, machte es wahrscheinlich, dass wir es auch hier mit einer ätherartigen Verbindung zu thun haben, und da die übrigen hierher gehörenden Verbindungsformen bereits durch andere Körper vertreten waren, stellten wir für diesen Körper folgende Structurformel auf, wonach derselbe als der einfache Aether der Naphtolsulfonsäure zu betrachten wäre.

(No. 4.)



Als einzigen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel kann ich eine Schwefelbestimmung anführen.

Schwefel-Bestimmung.

Gefunden: 12,90% S.
Berechnet: 12,64%.

Darstellung: Naphtolsulfonsaures Kalium wird mit 2 Molecülen Phosphorpentachlorid während zwei Stunden auf dem Wasserbade digerirt. Nach der Zersetzung des gereinigten Reactionsproductes durch Kochen mit Wasser wird mit kohlensaurem Kalium neutralisirt; nach dem Erkalten scheidet sich zunächst das Kaliumsalz des Naphtolsulfonsäureäthers der Naphtolsulfonsäure (No. 2) ab. Nachdem dasselbe abfiltrirt und die Mutterlauge concentrirt worden ist, krystallisirt ein Gemenge

von viel naphtolsulfonsaurem Kalium mit wenig der gewünschten Verbindung aus. Das Krystallgemenge wird in heissem Wasser gelöst und mit ½ Vol. Alkohol versetzt. Es krystallisirt dann beim Erkalten fast alles naphtolsulfonsaure Kalium aus, während die zweite Verbindung vollständig in Lösung bleibt. Nach dem Verjagen des Alkohols scheidet sich dann aus der wässrigen Lösung das fast reine Kaliumsalz der Dinaphtolsulfonsäure unserer gewünschten Verbindung ab, welches in kaltem Wasser weit weniger löslich ist als das naphtolsulfonsaure Kalium.

Verbindungen welche nur Chlor enthalten.

Als Verbindungen dieser Art lassen sich von der Naphtolsulfonsäure

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ SO_2 \cdot OH \end{matrix}$$

wesentlich nur zwei ableiten, von welchen die eine durch Substitution der ganzen Sulfongruppe ($SO_2 \cdot OH$) durch Chlor entsteht, während in der zweiten sowohl die Sulfongruppe, als auch die Naphtol-Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt sind. Wir erhalten so:

No. 5. Ein Chlornaphtol:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ Cl, \end{matrix}$$

No. 6. Ein Dichlornaphtalin:

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} Cl \\ Cl, \end{matrix}$$

welche in der That beide isolirt wurden.

No. 5. Chlornaphtol ist in heissem Wasser etwas löslich, woraus es sich beim Erkalten in wolkigen Gebilden absondert, die aus sehr feinen Nadeln zusammengesetzt sind; in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich. Beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt es in sehr feinen Fasern, welche zuweilen radial geordnet sind, meist aber innig verfilzte Aggregate bilden. Es sublimirt in stark glänzenden, farblosen, feinen Prismen von tadelloser Reinheit. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz wurde uncorrigirt bei 115° C. gefunden.

Darstellung: Naphtolsulfonsaures Kalium wird mit 3 Molecülen Phosphorpentachlorid während 2 Stunden in einem Kolben auf 165° C. erhitzt. Das gereinigte Product wird unter Einleitung von Wasserdämpfen gekocht, wobei sämmtliches Dichlornaphtalin in kurzer Zeit übergeht. Ebenso wie das β-Naphtol nur äusserst schwierig mit Wasserdämpfen destillirt, behält auch das gechlorte β-Naphtol diese Eigenschaft bei. Wir erhalten daher das Chlornaphtol vorwiegend in der rückständigen Flüssigkeit, welche heiss filtrirt beim Erkalten das Chlornaphtol abscheidet. Dasselbe wird mit Hülfe eines Faltenfilters von der Flüssigkeit getrennt, durch Aufnahme in Aether von einigen Verunreinigungen und vom Wasser befreit. Nach dem Abdunsten des Aethers wird das hinterbleibende Chlornaphtol im Exsiccator vollständig getrocknet und alsdann sublimirt.

Beim Kochen des ursprünglichen Reactionsproductes mit Wasser erhalten wir neben der wässrigen Lösung noch eine unlösliche dunkelroth gefärbte Masse (No. 11), welche sich auf dem Boden des Gefässes zusammengeflossen ansammelt. Auch hieraus lässt sich noch Chlornaphtol auf folgende Weise gewinnen:

Die in Wasser unlösliche Masse wird in Alkohol aufgenommen, wobei geringe Mengen einer flockigen Verunreinigung hinterbleiben. Die alkoholische Lösung

wird in heisses Barytwasser gegeben und hiermit einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Nach der vollständigen Beseitigung des überschüssigen Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure und nach Verjagung des Alkohols wird die heisse wässrige Flüssigkeit filtrirt und der Rückstand wiederholt mit Wasser ausgekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich dann Chlornaphtol ab, welches durch die Verseifung der rothen Masse mit Baryumhydroxyd abgespalten wurde, worauf ich später zurückkommen werde. Die Ausbeute an Chlornaphtol ist jedoch zu gering, um diese Darstellungsmethode zur Gewinnung dieses Körpers anwenden zu können.

Chlorbestimmung.

Nach dem Glühen mit Kalk.

Gefunden: 20,44% Cl.
Berechnet: 19,84%.

No. 6. Dichlornaphtalin:

$$C_{10}H_6{<}^{Cl}_{Cl}$$

Smp. 135° C.
Sp. 285° C.

Das hier gewonnene Dichlornaphtalin ist identisch mit ε-Dichlornaphtalin von Clève (Jahresber. d. Chem. v. Fittica; 1876, p. 405), welcher dasselbe aus β-Naphtalindisulfonsäure und Phosphorpentachlorid darstellte und durch Krystallisiren des Reactionsproductes aus Alkohol abschied.

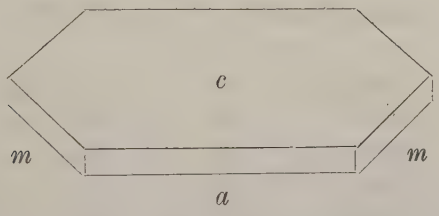
Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Es krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, welche nur einen geringen Grad von Durchsichtigkeit besitzen; aus Benzol in grossen, vollkommen durchsichtigen Tafeln, welche meist in einzelne Gruppen zusammengeschichtet sind

ähnlich aus Chloroform, aber weniger aggregirt. Sehr schön krystallisirt wurde es aus einer kalt gesättigten Lösung in Aether gewonnen durch freiwillige Verdunstung des Aethers; es krystallisirt so in vollkommen durchsichtigen, farblosen, grossen, monoklinen Tafeln, welche meist auf einer gemeinsamen Basis kleinerer, zusammengewachsener Individuen aufsitzen. Die Krystalle sind optisch anisotrop.

Das Dichlornaphtalin sublimirt in flachen, glänzenden, durchsichtigen Prismen.

Krystallographische Bestimmungen der aus Aether erhaltenen Krystalle von Dichlornaphtalin.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Fischer von Herrn Prof. P. Groth ausgeführt.



Krystallsystem, klinorhombisch

c = 0 P (001)
a = ∞P∞ (100)
m = ∞P (110)

Querverlängert wie Epidot und sehr dünn, tafelförmig nach c.

Normalwinkel:

a:c = 81° 24′
m:m = 37° 48′

Schwingungsrichtung auf c hiermit in Uebereinstimmung, parallel Kante ca.

Verbrennungsanalyse.

	Gefunden:	Berechnet:
C	60,22%	60,92%
H	3,31 „	3,04 „
Rest	36,47 „	Cl 36,04 „
	100,00%	100,00%

In folgender Tabelle ist die Ausbeute an Dichlornaphtalin bei verschiedenen Reactionsbedingungen angegeben und zwar in Procenten der theoretischen Ausbeute, welche 75% des angewandten naphtolsulfonsauren Kalium beträgt.

Ausbeute an Dichlornaphtalin.

Temperatur	Mol. PCl_5	Ausbeute
150° C.	2	2%
160°	2	13 „
160°	3	28 „
160°	4	28 „
180°	3	16 „

Wir ersehen aus dieser Tabelle, dass für die Bildung des Dichlornaphtalin wesentlich die Temperatur von Einfluss ist. Merkwürdiger Weise ist die Ausbeute bei 180° C. geringer als bei 160° C. Die Ursache hierzu liegt wahrscheinlich in folgendem Umstande: Das Phosphorpentachlorid vergast bei 180° C. in kürzester Zeit, indem es an den Hals des Kolbens sublimirt und so der weiteren Einwirkung entzogen wird. Es erscheint daher bei allen ähnlichen Reactionen mit Phosphorpentachlorid zweckmässig, die Temperatur von 170° C. nicht zu überschreiten.

Darstellung: Naphtolsulfonsaures Kalium wird mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid innig zusammen gerieben und in einem Kolben im Oelbade während etwa 5 Stunden auf 165° C. erhitzt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und stellt so eine weiche bröckelige Masse dar. Dieselbe wird in einen geräumigen Kolben übertragen, mit Wasser übergossen und unter Einleiten von Wasserdämpfen gekocht. Hierbei geht das Dichlornaphtalin in verhältnissmässig kurzer Zeit über und scheidet sich im Kühlrohr, wie in der Vorlage krystallinisch aus.

Ein gewöhnlicher Kühler wird hierbei bald vollständig verstopft, weshalb man zweckmässiger eine U-Röhre verwendet, deren zweiter Schenkel etwas verkürzt und umgebogen ist. Die U-Röhre befindet sich in einem Kühlgefäss, in welches von unten continuirlich neues Wasser zugeführt wird. Die Dämpfe werden hier sehr vollständig condensirt. Das Destillationswasser fliesst aus dem offenen zweiten Schenkel beständig ab und wird in geeigneter Weise gesammelt.

Das Dichlornaphtalin kann leicht durch Filtration von dem Wasser getrennt werden; es ist in diesem Zustande ein durchaus weisser und krystallinischer Körper, welcher nur ganz geringe Mengen von Chlornaphtol (No. 5) enthält, die ihm durch verdünnten Alkohol leicht entzogen werden können.

Verbindungen welche neben Chlor oder Schwefel noch Phosphor enthalten.

Phosphorhaltige Körper wurden bei allen Versuchen erhalten und theils als freie Verbindungen, theils als schwerlösliche Bariumsalze isolirt. Durch Kochen mit wässriger Kalilauge und schon durch Salpetersäure spalten alle den Phosphor als Phosphorsäure ab; derselbe ist somit durch Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden.

No. 7. Wurde im ersten Versuch als Baryumsalz gewonnen, welches sich auf Zusatz von Alkohol zu der heissen wässrigen Lösung in kleinen Blättchen abscheidet.

Analytische Bestimmungen.

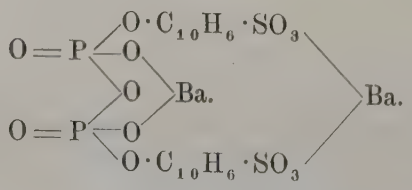
	Baryum	Schwefel	Phosphor
Gefunden:	30,96%	7,63%	6,89%
Berechnet:	31,85 „	7,44 „	7,21 „

Durch Division dieser gefundenen Procentzahlen durch die resp. Atomgewichte von Baryum, Schwefel und Phosphor berechnet sich für diese folgendes Atomverhältniss im Molecül:

Ba	1,	abgerundet	1.
S	1,04,	„	1.
P	0,98,	„	1.

Hierauf basirend haben wir folgende Formel abgeleitet:

(No. 7.)



Die Verbindung ist aufzufassen als das Baryumsalz des Aethers der Pyrophosphorsäure mit zwei Mol. Naphtolsulfonsäure.

Darstellung: Naphtolsulfonsaures Kalium wird mit $1^1/_2$ Mol. Phosphorpentachlorid während 2 Stunden auf 60° C. erhitzt. Das gereinigte Reactionsproduct mit Wasser gekocht und mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wodurch neben dem Kaliumsalz obiger Verbindung das Kaliumsalz des Naphtolsulfonsäureäthers der Naphtolsulfonsäure (No. 2) und naphtolsulfonsaures Kalium entstehen. Nach Abscheidung des schwerlöslichen Kaliumsalzes des Naphtolsulfonsäureäthers der Naphtolsulfonsäure wird die concentrirte Lösung mit Schwefelsäure digerirt und alsdann mit kohlensaurem Baryum neutralisirt. Aus dem Filtrate scheidet sich, besonders auf Zusatz von etwas Alkohol das gewünschte Baryumsalz ab (No. 7).

No. 8. Wurde im zweiten Versuch als Baryumsalz gewonnen, welches aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als braunes Pulver abgeschieden wurde. Es ist sehr schwer löslich in Wasser und behält die braune Farbe auch nach dem Umkrystallisiren bei.

Analytische Bestimmungen.

	Baryum	Schwefel	Phosphor
Gefunden:	40,43%	6,18%	6,25%
Berechnet:	40,53 „	6,32 „	6,12 „

Abgeleitetes Atomverhältniss.

Ba:	1,52;	abgerundet 1,5.
S:	1	1.
P:	1,04	1.

Hieraus wurde folgende Formel abgeleitet:

$$\text{(No. 8.)}\quad O=P\begin{cases} O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot\frac{Ba}{2} \\ O\cdot \text{———————} \\ O\cdot \text{———————} \end{cases} > Ba.$$

Darstellung: Naphtolsulfonsaures Kalium wird mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid während 2 Stunden in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Das gereinigte Reactionsproduct wird mit Wasser gekocht, wobei eine unlösliche Verbindung (No. 10) hinterbleibt. Das Filtrat hiervon wird mit kohlensaurem Kalium neutralisirt. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz des Naphtolsulfonsäureäthers der Naphtolsulfonsäure ab. Nach weiterer Concentration lässt man nochmals erkalten, um die letzten Reste dieser Verbindung zu beseitigen, welche ebenfalls ein fast unlösliches Baryumsalz bildet. Zugleich scheidet sich ziemlich viel naphtolsulfonsaures Kalium krystallisirt ab. Die hiervon getrennte Lösung wird mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade digerirt und mit kohlensaurem Baryum gekocht, wodurch der vorher als Kaliumsalz in Lösung vorhandene Mononaphtolsulfonsäureäther der Phosphorsäure in das Baryumsalz übergeführt worden ist. Dieses schwerlösliche Baryumsalz scheidet sich grösstentheils mit dem gefällten schwefelsauren Baryum ab und muss demselben durch Auskochen mit Wasser entzogen werden.

Die vereinigten Filtrate scheiden beim Erkalten einen Theil des Baryumsalzes als braunes Pulver ab; die verbleibende Lösung wird concentrirt und heiss mit Alkohol versetzt. Das hierbei abgeschiedene Baryumsalz enthält etwas Chlorbaryum und Chlorkalium, welche leicht durch Wasser entzogen werden können.

No. 9. Wurde beim III. und IV. Versuch in geringer Menge erhalten; am meisten war beim III. Versuch entstanden, aber auch hier nur etwa 1% des angewandten naphtolsulfonsauren Kalium, so dass dieser Körper bis jetzt nur wenig untersucht werden konnte. Es ist schwerlöslich in Wasser und scheidet sich aus heisser wässriger Lösung beim Erkalten in kleinen glänzenden Blättchen ab, welche in Alkohol leicht löslich sind. Smp. 205° C

Analytische Bestimmungen.

Phosphor-Bestimmung.

Gefunden: 11,42% P.
Berechnet: 11,95%

für die Formel:

(No. 9.) $O=P\begin{cases}O\cdot C_{10}H_6\cdot Cl\\ O\cdot H\\ O\cdot H\end{cases}$

Darstellung: Naphtolsulfonsaures Kalium wird mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid 2 Stunden auf 150° C. erhitzt. Das gereinigte Reactionsproduct wird mit Wasser gekocht unter Einleitung von Wasserdämpfen, welche das Dichlornaphtalin überführen. Die restirende wässrige Lösung wird filtrirt und mit kohlensaurem Kalium neutralisirt, wodurch das schwerlösliche gelatinöse Kaliumsalz (No. 3) abgeschieden wird; ferner ist ziemlich viel naphtolsulfonsaures Kalium vorhanden, welches beim Erkalten der concentrirten Lösung krystallisirt.

Die Mutterlauge hiervon wird mit Salzsäure digerirt und scheidet beim Erkalten die gewünschte Verbindung in kleinen Blättchen ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt in grossen dünnen Lamellen, welche durchsichtig und farblos sind, erhalten wird.

No. 10. Wurde bei Versuch II erhalten; nicht sublimirbar und nicht schmelzbar; fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Stellt eine amorphe Masse dar, welche durch Auskochen mit verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Die Verbindung hinterbleibt so als eine weiche fast reine Masse, welche in diesem Zustande getrocknet und zur Analyse verwendet wurde.

Analytische Bestimmungen.

Gefunden: 13,88% S; 3,32% P.
Berechnet: 13,88 „ 3,36 „

Daher Atomverhältniss im Molecül

S = 4,04; abgerundet 4.
P = 1; „ 1.

Hieraus ergibt sich folgende Formel:

(No. 10.) $O=P\begin{cases}O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_2-O-C_{10}H_6\cdot SO_3\cdot H\\ O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H\\ O\cdot C_{10}H_6\cdot SO_3H.\end{cases}$

Sie ist aufzufassen als ein Aether der Phosphorsäure mit 1 Mol. Naphtolsulfonsäureäther der Naphtolsulfonsäure und 2 Mol. Naphtolsulphonsäure, wonach die Verbindung eine 3 basische Aethersäure ist. In der That löst sich dieselbe leicht in kohlensaurem Kalium, jedoch wurde das Kaliumsalz noch nicht isolirt. Durch Salzsäure wird die ursprüngliche Verbindung aus dieser Lösung wieder unverändert abgeschieden. Die angenommene Structur entspricht sehr wohl der Unlöslichkeit der Verbindung in Wasser, Alkohol und Aether.

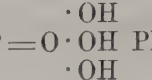
Darstellung: Naphtolsulfonsaures Kalium wird mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; das gereinigte Reactionsproduct wird mit Wasser gekocht, wobei sich die gewünschte Verbindung als eine flockige Masse abscheidet. Dieselbe wird nach dem Erkalten der Flüssigkeit abfiltrirt und mit verdünntem Alkohol auf dem Wasserbade digerirt, wobei die Verbindung als vollkommen gereinigt hinterbleibt.

No. 11. Entsteht stets neben Dichlornaphtalin. In grösster Menge bei einer Reactionstemperatur von 165° C.

Die Verbindung enthält Schwefel, Chlor und Phosphor und stellt eine dunkelroth gefärbte, durchscheinende, pechartige Masse dar. Sie ist in Wasser ganz unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol; ebenso in wässriger Kalilauge und spaltet beim Kochen dieser Lösung Phosphorsäure ab.

Verseifung durch Baryumhydroxyd: Der Körper wurde in Alkohol gelöst, wobei eine flockige Verunreinigung hinterbleibt. Die filtrirte Lösung wurde in heisse Barytlösung gegeben und zur vollständigen Verseifung einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Alsdann wurde zur Beseitigung des noch vorhandenen Baryumhydroxyd's dieses in kohlensaures Baryum übergeführt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich, wenn dasselbe keinen Alkohol mehr enthält, Chlornaphtol (No. 5) in wolkigen Formen ab; das Filtrat hiervon zeigt intensiv blaue Fluorescenz, welche auf die Gegenwart von naphtolsulfonsaurem Baryum hindeutet. Durch Verdampfen dieses Filtrats zur Trockne wurde ein geringer Rückstand erhalten. aus welchem wegen mannigfacher Verunreinigungen das wahrscheinlich vorhandene naphtolsulfonsaure Baryum nicht isolirt werden konnte. Jedoch gibt dieser Rückstand mit Salpetersäure eine intensiv rothe Färbung, ebenfalls eine characteristische Reaction auf Naphtolsulfonsäure oder deren Salze. Wir können durch diese Reactionen, wie durch die angeführte Fluorescenz der ursprünglichen Lösung, mit aller Sicherheit die Gegenwart von naphtolsulfonsaurem Baryum annehmen. Auch hatten wir gefunden, dass die unzersetzte Verbindung neben Chlor und Phosphor Schwefel enthält, und dieser kann nur in Form der Sulfongruppe vorhanden sein, welche als Naphtolsulfonsäure am Aufbau der complicirten Verbindung Theil hat; diese spaltet sich dann bei der Verseifung mit Baryumhydroxyd als naphtolsulfonsaures Baryum ab.

Wir haben somit diese Verbindung, welche wegen ihrer Eigenschaften nicht zur Analyse verwendet werden kann, zerlegt in:



1) Phosphorsäure.

2) $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix}$ Chlornaphtol (No. 5).

3) $C_{10}H_6 < \begin{matrix} OH \\ SO_2 \cdot OH \end{matrix}$ Naphtolsulfonsäure,

woraus wir für dieselbe eine mögliche Structur aufbauen können, welche, wenn auch nicht absolut richtig, jedenfalls dem Character der Verbindung entspricht und ihre Reactionen erklärt.

Wir haben hierbei wesentlich zwei Formeln in Betracht zu ziehen, welche indessen durchaus analoge Structur haben.

I. $O = P \begin{matrix} O \cdot C_{10}H_6 \cdot Cl \\ O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H \\ O \cdot C_{10}H_6 \cdot Cl, \end{matrix}$

II. $O = P \begin{matrix} O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H \\ O \cdot C_{10}H_6 \cdot Cl \\ O \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H. \end{matrix}$

Wenn wir zwischen diesen zwei Formeln zu wählen haben, werden ganz besonders die Löslichkeitsverhältnisse in Betracht zu ziehen sein und hierbei muss die erste Formel den Vorzug erhalten; da ohne Zweifel eine Verbindung der Structur I weit weniger löslich in Wasser ist als eine Verbindung der Structur II.

Wir haben somit gesehen, dass die angeführten Relationen, welche von verschiedenen Gesichtspunkten aus abgeleitet wurden, vereinigt mit grosser Wahrscheinlichkeit zu der angenommenen Structurformel führen, welche durchaus dem Verhalten der Verbindung entspricht.

Dennoch wäre es möglich, dass die Basis der Verbindung ein Pyrophosphorsäureradical ist, und dass an Stelle des Naphtolsulfonsäurerestes ein Rest des Naphtolsulfonsäureäthers der Naphtolsulfonsäure (No. 2) vorhanden ist. Da indessen keinerlei Beweise für diese complicirte Zusammensetzung der Verbindung vorliegen, so erscheint es zweckmässiger den einfachsten Verhältnissen zu huldigen, welche in Formel I zum Ausdruck gebracht sind.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter specieller Leitung des Herrn Professor Dr. A. Claus im Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B. ausgeführt.

Meinen verehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Claus und Herrn Hofrath v. Babo, bringe ich meinen innigsten Dank dar für die Theilnahme und Unterstützung, mit welchen ich von ihnen beehrt wurde.

Der Verfasser.